

AD


[Saubere Anzeige](#) | [Zurück zu den Ergebnissen](#)

Anzeigeseite

## Anzeige der Ergebnisse aus WPINDEX Datenbank

ANTWORT 1 © 2003 THOMSON DERWENT on STN

### Title

Extracting hops with carbon di oxide under specified conditions - to give low polyphenol extract used in brewing.

### Patent Assignee

(MULL-I) MULLER A

### Patent Information

BE 877125	A	19791015	(197943)*	
DE 2827002	A	19800103	(198002)	<--
NL 7904793	A	19791227	(198003)	
DE 2829308	A	19800117	(198004)	
GB 2026539	A	19800206	(198006)	
FR 2429255	A	19800222	(198014)	
DE 2920765	B	19800410	(198016)	
JP 55045391	A	19800331	(198020)	
DE 2827002	B	19800904	(198037)	<--
GB 2065106	A	19810624	(198126)	
US 4338348	A	19820706	(198229)	
WO 8300701	A	19830303	(198310)	DE
W: US				
GB 2065106	B	19830622	(198325)	
CH 649778	A	19850614	(198530)	

### Priority Application Information

DE 1978-2827002 19780620; DE 1978-2829308 19780704; DE 1979-2920765 19790522; DE 1980-3011968 19800327

### Abstract

BE 877125 A UPAB: 19930901

Extn of hops or hops prods is effected using CO2 followed by vapourisation of the CO2 from the extract obtd. For extracting resins, tar oils and low mol wt. polyphenols, a temp range up to the CO2 critical temp. and a pressure range above the CO2 critical pressure during all the extrn. are used.

The extract is either further extracted to obtain oestrogenically active cpds, or isomerised by mixing with absorbents and liquid CO2 at high temp and pressure to form isohumulane.

The initial extract is used in brewing beer. The oestrogenically active cpds, are used in animal feeds as protein synthesising agent, or in the prepn. of cosmetic prods or bath additives. The process enables an extract contg. all the better cpds, the low M. W. polyphenols, and the hops oil cpds, avoiding the extrn of high M W polyphenols and chlorophyll obtd in previous CO2 extrn processes.

### Accession Number

1979-77230B [43] WPINDEX

[Full-Text Options](#)
[STN Keep & Share](#)
[Search the Web](#)

mit





51

Int. Cl. 2:

**C 12 C 9/02**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 28 27 002 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 28 27 002**

21

Aktenzeichen:

**P 28 27 002.2-41**

22

Anmeldetag:

**20. 6. 78**

43

Offenlegungstag:

**3. 1. 80**

31

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

**Verfahren zum Behandeln von Hopfen mit CO<sub>2</sub> als Extraktionsmittel**

71

Anmelder:

**Müller, Adam, Dr., 8421 St Johann**

72

Erfinder:

**gleich Anmelder**

**Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt**

**DE 28 27 002 A 1**

2827002

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann - Dr. R. Koenigsberger  
Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun.  
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 2,  
BRÄUHAUSSTRASSE 4  
TELEFON: SAMMEL-NR. 225341  
TELEGRAMME: ZUMPAT  
TELEX 529979

1/Zw.

Dr. A. Müller, St.Johann/Hallertau  
=====

P a t e n t a n s p r ü c h e  
=====

1. Verfahren zum Behandeln von Hopfen oder Hopfenprodukten unter Verwendung von  $\text{CO}_2$  als Extraktionsmittel und anschließendem Abtrennen des gewonnenen Extraktes durch Verdampfen des  $\text{CO}_2$ , dadurch gekennzeichnet, daß zur Gewinnung von Harzen, Hopfenölen und niedermolekularen Polyphenolen das  $\text{CO}_2$  in einem Temperaturbereich bis zu seiner kritischen Temperatur und einem Druckbereich über seinem kritischen Druck verwendet wird und unterkritische Temperatur- und überkritische Druckbedingungen während der Extraktion aufrecht erhalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Obergrenze des überkritischen Druckbereichs 1000, vorzugsweise 500 bar beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Ausbeute an niedermolekularen Polyphenolen  $\text{H}_2\text{O}$  als Schleppmittel verwendet wird.

909881/0211

ORIGINAL INSPECTED

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von  $H_2O$  als Schleppmittel ein Druck von unter 180 bar, vorzugsweise unter 150 bar, angewendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt bei zu trockenem Ausgangsmaterial durch Zusatz von Wasser im Bereich von 5 bis 100 %, vorzugsweise 20 bis 60 % und insbesondere von etwa 40 Gewichts-%, bezogen auf wasserfreien Hopfen, gehalten wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird, indem der Hopfen oder die Hopfenprodukte, vorzugsweise in zerkleinerter oder pelletierter Form über je eine Hochdruckschleuse kontinuierlich bzw. fortlaufend periodisch zugeführt werden und  $CO_2$  fortlaufend unter Druck zugeführt wird und daß mit Extrakt angereichertes  $CO_2$  über ein Entspannungsventil einem Entspannungsbehälter zugeführt wird, dem einerseits entspanntes  $CO_2$  und andererseits Extrakt entnommen werden.
7. Verwendung des nach dem Verfahren der Ansprüche 3 bis 6 gewonnenen Hopfenextraktes zur Bierbereitung mit P.I.-Index bis zu 1,0, vorzugsweise bis zu 0,5.
8. Verwendung des nach dem Verfahren von Anspruch 1 gewonnenen Hopfenextraktes zur Bierbereitung mit einem P.I.-Index bis zu 0,4, vorzugsweise bis zu 0,1.

909881/0211

Verfahren zum Behandeln von Hopfen mit CO<sub>2</sub> als  
Extraktionsmittel  
=====

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Behandeln von Hopfen oder Hopfenprodukten unter Verwendung von CO<sub>2</sub> als Extraktionsmittel und anschließendem Abtrennen des gewonnenen Extraktes durch Verdampfen des CO<sub>2</sub>.

Unter Hopfen wird hier die Hopfendolde sowohl in erntefrischem als auch zurückgetrocknetem, handelsüblichen Zustand und unter Hopfenprodukten werden Produkte verstanden wie beispielsweise Hopfenpulver, lupulinangereichertes Hopfenpulver in Form von Pellets, Hopfenextrakte und Hopfenextraktpulver.

Verfahren zur Gewinnung von Hopfenextrakten werden in üblicher Weise mittels organischer Lösungsmittel und Wasser durchgeführt. Diese Lösungsmittel lösen jedoch nicht nur den gewünschten Extrakt aus dem Ausgangsmaterial, sondern daneben auch unerwünschte Stoffe. Es ist auch nicht zu vermeiden, daß Reste des Lösungsmittels mit in den Extrakt übergeht, was für Nahrungsmittelzwecke auf jeden Fall unerwünscht ist.

Es ist ferner bekannt, Extraktionen mittels fluider Gase, insbesondere mittels CO<sub>2</sub> durchzuführen, wodurch die oben beschriebenen Nebenerscheinungen zwar unterbunden werden oder zumindest nur in geringem Umfang auftreten, jedoch nicht verhindert werden kann, daß chlorophyllartige Stoffe und höher molekulare Polyphenole in den Extrakt übergehen.

Aus der DE-PS 2 127 618 ist es bekannt, Hopfen mit CO<sub>2</sub> bei überkritischem Druck und überkritischer Temperatur zu extrahieren. Die Dauer der Extraktion ist jedoch bei diesem Verfahren unwirtschaftlich lang.

Aus der russischen Patentschrift 167 798 ist es bekannt, Extrakte aus pflanzlichen Stoffen, wie Kaffee, Tee oder Hopfen herzustellen, wobei Temperaturen von 20 bis 25 °C und Drucke

von 50 bis 60 bar angewandt werden. Aus der japanischen Patentanmeldung 44 864 ist ein  $\text{CO}_2$ -Extraktionsverfahren bekannt, bei dem mit Temperaturen von  $-20$  bis  $+25^\circ\text{C}$  und mit Drucken von 20 bis 70 bar gearbeitet wird. Aus der DE-OS 27 45 829 ist schließlich ein Hopfenextraktionsverfahren mit  $\text{CO}_2$  bekannt, bei dem Temperatur und Druck so gewählt werden, daß diese nicht zu dicht an der kritischen Temperatur liegen, um die Möglichkeit auszuschalten, daß das Kohlendioxid zufällig überkritisch wird.

Diesen drei Literaturstellen ist gemeinsam, daß im unterkritischen Bereich für Temperatur und Druck gearbeitet wird. Gemeinsam ist diesen Verfahren weiterhin, daß sie unwirtschaftlich lange Extraktionszeiten benötigen oder daß die Ausbeute an wertvollen Bitterstoffen völlig ungenügend ist.

Aus der DE-AS 22 12 281 ist ein Verfahren bekannt, bei dem dem Rohkaffee durch Behandlung mit flüssigem Kohlendioxid das Coffein entzogen wird. Dieses bekannte Verfahren wird bei Temperaturen zwischen  $0^\circ\text{C}$  und der kritischen Temperatur des Kohlendioxids durchgeführt, wobei Drucke im Bereich von 80 bar aufwärts bis zu einer praktischen Grenze von 400 bar angewendet werden. Bei diesem Verfahren wird das unerwünschte Alkaloid Coffein im flüssigen  $\text{CO}_2$  gelöst und aus dem Extraktionsbehälter abgeführt, während im Extraktionsbehälter der vom Coffein befreite Rohkaffee einschließlich der aromabildenden Extraktstoffe in unveränderter Menge verbleiben.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, einen Extrakt aus Hopfen oder Hopfenprodukten herzustellen, der nahezu alle Bitterstoffe und von den Polyphenolen den erwünschten Anteil niedermolekularer Polyphenole und außerdem nahezu alle Komponenten des Hopfenöls enthält.

Dies wird gemäß der Erfindung dadurch erreicht, daß zur Gewinnung von Harzen, Hopfenölen und niedermolekularen Polyphenolen das  $\text{CO}_2$  in einem Temperaturbereich bis zu seiner kritischen Temperatur und einem Druckbereich über seinem kritischen Druck verwendet wird und unterkritische Temperatur- und überkritische Druckbedingungen während der Extraktion aufrecht erhalten werden.

Die Hopfenharze und Hopfenöle sind die Wertbestandteile des Hopfens bzw. der Hopfenprodukte, bis zu einem gewissen Anteil auch die niedermolekularen Polyphenole.

Wenn hier von kritischen Temperaturen und Drucken gesprochen wird, dann beziehen sich diese für das eingeleitete reine  $\text{CO}_2$  auf dieses  $\text{CO}_2$  selbst, während sich diese Begriffe im Druckbehälter auf das angereicherte Gas beziehen, dessen kritische Temperatur und dessen kritischer Druck von denen des reinen  $\text{CO}_2$  verschieden sind, da sie z.B. von dem Verhältnis Konzentrat zu  $\text{CO}_2$  abhängen.

Grundsätzlich ist an Stelle von  $\text{CO}_2$  jedes andere verflüssigbare Gas verwendbar, wie z.B.  $\text{N}_2\text{O}$ , jedoch ist  $\text{CO}_2$  am leichtesten verfügbar, relativ ungefährlich und seine kritische Temperatur und sein kritischer Druck liegen in einem Bereich, der technisch leicht beherrschbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der Anteil der extrahierten niedermolekularen Polyphenole dadurch erhöht werden, daß die Extraktion mit Wasser als Schleppmittel durchgeführt wird. Bei gewissen Bierbereitungsverfahren ist ein größerer Anteil an niedermolekularen Polyphenolen erwünscht, weil dadurch eine gewisse Stabilität in Bezug auf Geschmack und Lagerfähigkeit erreicht wird.



Einen Hinweis auf den Anteil der niedermolekularen Polyphenole gibt der P.I.-Index, unter dem man den Quotienten aus Polyphenolen und Anthocyanogenen versteht. Mit anderen Worten, die Höhe des Polyphenol-Index ist ein Indikator für den Polymerisations- bzw. Kondensationsgrad der Polyphenole. Während beim Doldenhopfen und bei den Hopfenpulvern der P.I. üblicher Weise zwischen 1,2 bis 1,5 liegt, bei dem durch organische Lösungsmittel und Wasser hergestellten Hopfenextrakten zwischen etwa 2,5 und 4,5, wurde überraschenderweise gefunden, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein P.I. von 1 und sogar noch wesentlich weniger, beispielsweise 0,1 erreicht werden kann. Dies bedeutet, daß der Anteil niedermolekularer Polyphenole, bezogen auf die Gesamtpolyphenole, größer als in irgendeinem bekannten Hopfenprodukt ist.

Im folgenden wird eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung beschrieben.

Flüssiges  $\text{CO}_2$  wird aus dem Tank 1 im unterkritischen Druck- und Temperaturzustand entnommen. Durch den Wärmeaustauscher 2 wird die  $\text{CO}_2$  auf die gewünschte unterkritische Temperatur eingestellt und mit Hilfe der Hochdruckpumpe 3 der notwendige überkritische Druck erzielt. Durch das Durchflußmeßgerät<sup>16</sup> gelangt die  $\text{CO}_2$  in den Druckbehälter 4, wo die Extraktion des Ausgangsmaterials stattfindet.

Die Befüllung und Entleerung des Druckbehälters 4 mit Produkt erfolgt entweder diskontinuierlich durch Öffnen und Verschließen der Kopföffnung nach jeder Extraktion oder kontinuierlich durch Verwenden der Hochdruckschleusen<sup>5 und 6</sup>, die ohne wesentliche Druckminderung einen ständigen Nachschub an frischen Pellets und eine fortlaufende Entnahme extrahierter Pellets gewährleisten.

Der Druck im flüssige  $\text{CO}_2$  wird nach Verlassen des Druckbehälters 4 mit einem Druckaufnehmer<sup>14</sup> bestimmt. Das flüssige  $\text{CO}_2$ , das die extrahierten Hopfeninhaltsstoffe enthält, wird über das Druck-

regelventil 8 und den Wärmeaustauscher 9 in den Druckbehälter 10, wo zeitweise drei Phasen (extrahiertes Gut, flüssige  $\text{CO}_2$  und entspannte gasförmige  $\text{CO}_2$ ) vorliegen. Die Trennung der im überkritischen Druckbereich befindlichen flüssigen  $\text{CO}_2$  wird durch das Druckregelventil 8 eingeleitet und - falls gewünscht - durch weiteres Senken der Temperatur im Wärmeaustauscher 9 unterstützt. Im Druckbehälter 10 fällt der Hopfenextrakt aus und kann am Boden des Druckbehälters 10 kontinuierlich durch das Ventil 11 entnommen werden.

Das aus dem Druckbehälter 10 austretende  $\text{CO}_2$  kann über die Leitung 11 rezirkuliert werden. Zur Überwachung der Drucke in den Leitungen sind Druckmeßgeräte vorgesehen. Die Steuerung kann von Hand oder mittels eines elektrischen Steuergeräts 12 erfolgen, dem als Eingänge die mit einem Temperaturfühler 13 im Druckbehälter 4 gemessene Temperatur, die mit Druckaufnehmern 14 und 15 gemessenen Drucke der aus dem Druckbehältern 4 und 10 austretenden Gasströme sowie die mit dem Durchflußmesser 7 gemessene Durchflußmenge. In Abhängigkeit von diesen Meßwerten wird das Druckregelventil 9 und gewünschtenfalls auch die Kühlleistung im Wärmeaustauscher 9 eingestellt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Unter kw-Wert wird der konduktrometrisch bestimmte Wert, unter dc-Wert der dünnschichtchromatografische Wert verstanden.

#### Beispiel 1:

1 kg lupulinangereichertes Hopfenpulver in Pelletform, Alphagehalt 11,2 % wfr, Wassergehalt 7,2 % wurden in den Druckbehälter 4 gegeben und mit  $\text{CO}_2$  2 Stunden lang bei einem Druck von 115 bar und einer Temperatur von 23,2 °C extrahiert. Nach erfolgter Extraktion wurden aus dem Druckbehälter 9 am Entnahmeventil 361 g goldgelber Hopfenextrakt entnommen. Die Analyse des Ausgangsprodukts und des gewonnenen Extraktes waren:

2827002

- 8 -

	Ausgangspunkt	Extrakt 1
Gesamtharz	34,9 %	99,2 %
Weichharz	31,2 %	88,7 %
Alphasäure kw-Wert	11,2 %	30,5 %
Alphasäure dc	11,0 %	29,6 %
Betasäure dc	13,1 %	27,2 %
Gesamt-Hopfenöl	2,5 %	2,1 %
Sämtliche Werte sind Gewichts-%, wasserfrei		
Wasser	7,2 %	3,9 %
P.I. Index	1,35	0,2 ;

Beispiel 2:

Gleiches Hopfenpulver wie in Beispiel 1 wurde im Druckbehälter 4 mit CO<sub>2</sub> 90 Minuten bei einem Druck von 500 bar und einer Temperatur von 25 °C extrahiert.

Aus dem Entspannungsbehälter 4 wurden 354 g Hopfenextrakt entnommen, seine Analysenwerte waren:

	Extrakt 2
Gesamtharz	98,7 %
Weichharz	88,2 %
Alphasäure kw-Wert	30,6 %
Alphasäure dc	29,5 %
Betasäure dc	27,7 %
Gesamt-Hopfenöl	2,3 %

Sämtliche Werte sind Gewichts-%, wasserfrei

Wasser	6,3 %
P.I. Index	0,35

909881/0211

Beispiel 3:

1 kg des gleichen Hopfens wie in Beispiel 1 und 2 wurden mit 333 g Wasser versetzt, so daß der Wassergehalt der Pellets 40,5 % betrug und im Druckbehälter 4 mit CO<sub>2</sub> 2 Stunden lang bei einem Druck von 140 bar und einer Temperatur von 20 °C extrahiert.

Nach Beendigung der Extraktion wurden 365 g (Lftr. Extrakt) erhalten, der folgende Analysewerte zeigte:

Gesamtharz	94,4 %
Weichharz	84,4 %
Alphasäure kw-Wert	28,8 %
Alphasäure dc	27,9 %
Betasäure dc	26,2 %
Gesamt-Hopfenöl	2,0 %

Sämtliche Werte sind Gewichts-%, wasserfrei.

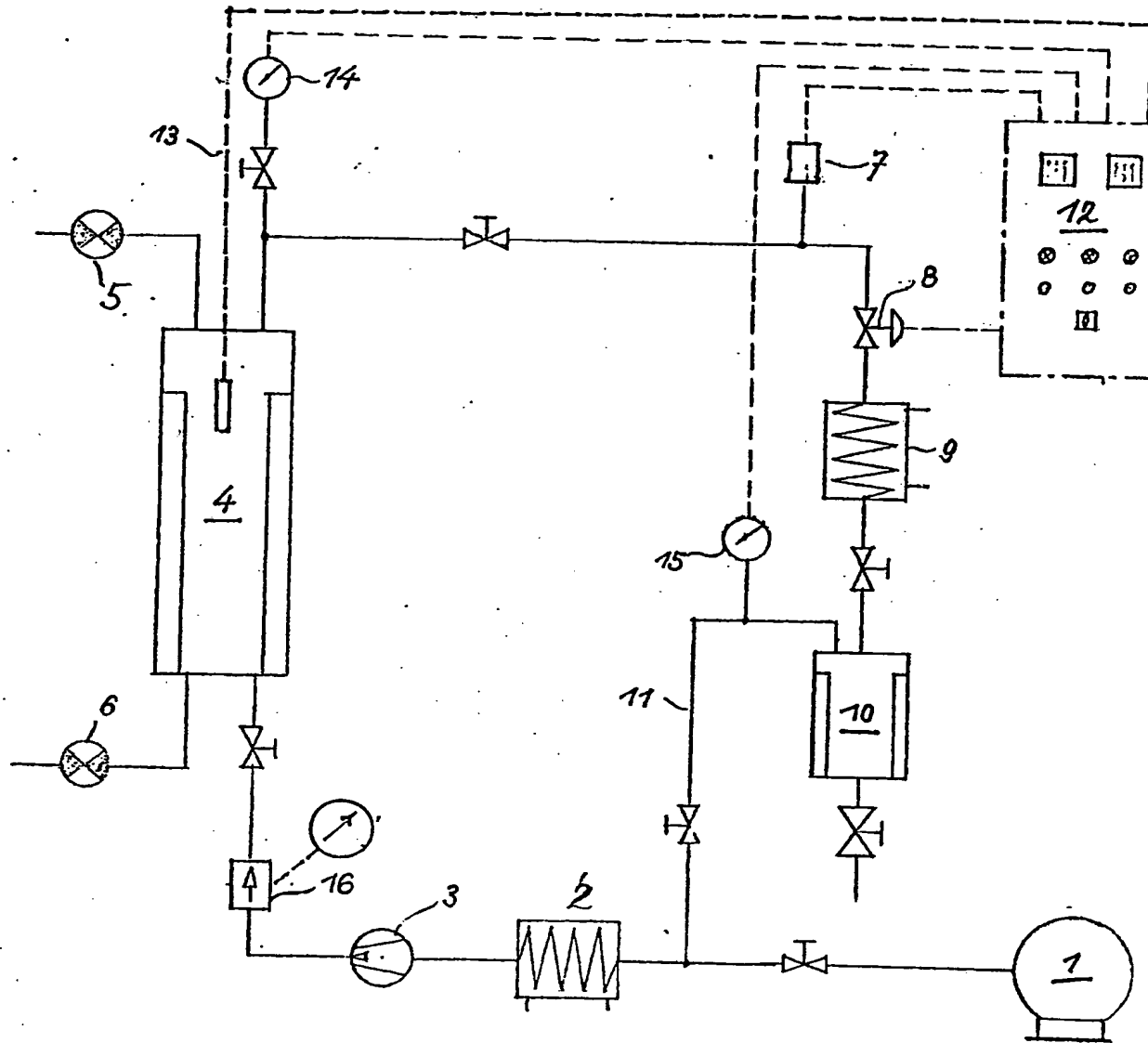
Wasser	8,5 %
P.I. Index	0,88

- 10 -  
Leerseite

-11-  
2827002

Nummer:  
Int. Cl.2:  
Anmeld tag:  
Offenlegungstag:

28 27 002  
C 12 C 9/02  
20. Juni 1978  
3. Januar 1980



909881/0211